



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 70476
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty
Patent mottaget 19 09 1986

(51) Kv.lk.4/Int.Cl.4 G 01 N 1/28

(21) Patentihakemus — Patentansökning	843703
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	21.09.84
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	21.09.84
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	22.03.86
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	27.03.86
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	

(71)(72) Raimo Veli Johannes Silvennoinen, Metsästäjänkatu 11,
80160 Joensuu, Jaakko Kustaa Virtanen, Kontiolahti, FI;
Kuplus 2, 80160 Joensuu, Suomi-Finland(FI)

(74) Raimo Silvennoinen

(54) Menetelmä ja laite laser-laitteella synnyttävien höyrystys-
tuotteiden talteenottamiseksi - Förfarande och anordning för
tillvaratagande av medelst en laseranordning alstrade förång-
ningsprodukter

(57) Tiivistelmä

Esillä olevan keksinnön kohteena on orgaanisten ja epäorgaanisten näytteiden esikäsittelylaite ja menetelmä näytteen höyrystystuotteiden talteenottamiseksi.

Aikaisemmat laser-laitteella esikäsitellyt näytteet ovat soveltuneet vain jollekin tietylle analyysitavalle, joka ei aina välttämättä sovellu esimerkiksi ympäristönseurantatutkimuksessa käytettäväksi. Siten pyrkimyksenä oli kehittää esikäsittelymenetelmä, jonka lopputuote soveltuu kaikille tavanomaisille analyysimenetelmille.

Siten päädyttiin käyttämään laser-höyrystintä, jolla mikro-näyte höyrystetään, ja höyrystyskammiota, josta höyrystetty näyte ajetaan ajokaasulla ampullista 9 mikrokuplittajaan 10, jossa höyrystystuotteet imeytetään ja pestään happo/emäkseen. Kyseinen menetelmä antaa siis tulokseksi happo/emäsliuoksen, joka sopii tavallisimpiin analysointimenetelmiin ja -laitteisiin.

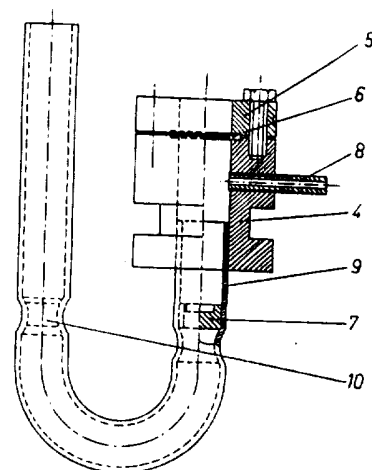


FIG. 2

(57) Sammandrag

Föremål för denna uppfinning är en förbehandlingsapparat för organiska och oorganiska prov och en metod för tillvaratagande av provets dekateringsprodukter.

Tidigare har prov som förbehandlats med en laser-apparat lämpat sig endast för någon bestämd analysmetod, som inte alltid nödvändigtvis lämpar sig för till exempel miljöuppföljningsforskning. Sålunda var målsättningen att utveckla en förbehandlingsmetod, vars slutprodukt lämpar sig för alla vanliga analysmetoder.

Sålunda beslöt man, att använda en laser-evaporator, med vilken mikroprovet dekateras, och en dekateringskammare, från vilken det dekaterade provet drivs ut med gas från en ampull (9) till en mikrobubblare (10), där dekateringsprodukterna impregneras och rengörs till syra/alkali. Denna metod resulteras således i syra/alkalilösning, som lämpar sig för de vanligaste analysmetoderna och -apparaterna.

Menetelmä ja laite laser-laitteella synnyttävien
höyrystystuotteiden talteenottamiseksi

5 Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä ja laite laser-
laitteella synnyttävien höyrystystuotteiden talteenottami-
seksi. Erityisesti keksinnön kohteena on laser-höyrystyslait-
teella, joka tarkoittaa tässä yhteydessä orgaanisten ja epä-
orgaanisten näytteen esikäsittelylaitetta, hajotetun näyt-
teen höyrystystuotteiden talteenottomenetelmä, jossa höyrysty-
10 tystuotteet imeytetään nesteeseen, josta alkuainemääritykset
voidaan tehdä tavallisimmilla määrityslaitteilla.

Keksinnön mukaisen menetelmän ja laitteen kehittämiseen on
antanut aiheen niin Pohjoismaissa kuin muuallakin voimak-
15 kaasti laajenemassa oleva ympäristönseurantatutkimus. Tut-
kimukseen liittyvä kasvi- ja maanäytteen keräys, käsitte-
ly, kuivaus, puhdistus, jauhatus tai kuivapolttu nykyisillä
AAS- ja plasmaemissiolaitteilla analysoitavaan muotoon on
aikaa vievää ja lisäksi näytteen kontaminoituminen on jat-
20 kuvana vaarana käsittelyn eri vaiheissa. Useimmiten näyte
myös kokonaan tuhoutuu analyysivaiheessa. Käytännössä näyt-
teiden keräys ja esikäsittely vaativat koko tutkimusajasta
n. 90% ja itse analysointivaihe vain n. 10%. Laser-pohjai-
sessa analysointimenetelmässä näytteen esikäsittely voidaan
25 minimoida ja keräyskin huomattavasti helpottuu, koska mak-
ronäytteistä siirrytään mikronäytteisiin. Perinteisillä me-
netelmillä kasvinäytteissä raakanäyte on useimmiten 50 - 150
g, (tilavuudeltaan n. 2 l), josta lopullisesti saadaan n.
2 - 3 g analysoitavaa orgaanista näytettä. Erityisesti epi-
30 fyttijäkälän osalta, jotka ovat parhaita ilman saastumis-
tason ilmaisijoita, näin suuret näytemäärät ovat työläitä
kerätä ja toisaalta keräys saattaa myös tuhota koko jäkälä-
kasvuston siellä, missä sitä on enää vähän jäljellä. Laser-
tekniikkaan perustuvassa höyrystysmenetelmässä raakanäytteen
35 tarve jää noin yhteen grammaan näytettä kohti. Samoin moni-
mutkainen esikäsittelyvaihe supistuu lähes minimiin.

Aikaisemmin tunnetaan US-patenttijulkaisun 3941567 mukainen laite, joka perustuu mikroskoopin ja miniatyyrilaserin yhteiskäyttöön, missä laser-valo ohjataan mikroskoopin optiikan läpi tutkittavaan näytteeseen, joka sijaitsee mikroskoopin näytetasoon sijoitetussa näytekammiossa. Syntynyt pyrolyysituote ajetaan ajokaasun avulla kaasukromatografiin, jossa yhdisteet analysoidaan. Tämä laitteisto ei kuitenkaan sovellu edellä esitettyyn tarkoitukseen, koska sillä ei pystytä suorittamaan alkuainemäärityksiä.

10

Tunnetaan myöskin saksalaisen hakemusjulkaisun 2819711 mukainen Leyboldin menetelmä ja laite, joka perustuu ns. kaksois-pulssitekniikkaan, missä ensimmäinen laser-pulssi irrottaa näytteen tutkittavasta kohteesta ja toinen, irrotuspulssin jälkeinen pulssi ionisoi syntyneen kaasun. Menetelmässä syntyneet ionit analysoidaan massaspektrometrisin menetelmin. Tarvittavat alkuainetasot kiinnitetään ns. sisäisten standardien avulla, jotka joudutaan injisoimaan jokaiseen näytteeseen erikseen. Menetelmä soveltuu kylläkin alkuainemäärittelyyn, mutta vaatii massaspektrometrimitalaitteen. Myös sisäisten standardien injisointi tuo mukanaan yhden lisätyövaiheen virhemahdollisuuksineen.

20

Edellä esitettyjen menetelmien ja laitteiden puutteiden korjaamiseksi ja jotta päästäisiin nopeammin ja yksinkertaisemmin suoritettavaan analysointiin, on kehitetty laser-tekniikkaan pohjautuva menetelmä ja laite, joille tunnusmerkittiset seikat käyvät ilmi oheisista patenttivaatimuksista.

25

Keksintöä kuvataan seuraavassa tarkemmin viitaten oheisiin kuvioihin, joista kuvio 1 a ja b esittävät laser-höyrystyslaitteiston kaavamaisesti ja kuvio 2 höyrystyskammion yksityiskohtaisemmin.

30

Kuvion 1 a mukaisesti koostuu keksinnön mukainen laitteisto kolmesta pääkomponentista. Laser-laitteesta 1, deflektorista 2 ja höyrystyskammioista 3.

35

Laser-valolähteen 1 ainoana vaatimuksena on riittävä optinen ulostuloteho, joka mahdollistaa höyrystystapahtuman n. 3000 - 4000^oC lämpötilassa. Korkeaan lämpötilaan pyritään, jotta höyrystystapahtuma olisi riittävän nopea ja että lähes kaikki alkuaineet höyrystyisivät ilman hapen oksitoivaa vaikutusta. Tarvittaessa voidaan laser korvata orgaanisia näytteitä käsiteltäessä optisella valolähteellä, jolloin lähteen synnyttämä lämpötila jää n. 900^oC:een. Toisaalta on syytä todeta jo tässä vaiheessa, että prosessissa mahdollisesti syntyvät oksidit saadaan myös talteen ja ne eivät näinollen vaikuta mainittavasti lopulliseen analyysitulokseen.

Eräs tärkeä ominaisuus keksinnön mukaiselle menetelmälle ja laitteelle on siinä, että ne eivät aseta mitään vaatimuksia laser-säteen monokromaattisuudelle tai koherenssille.

Toisena laitteiston komponenttina on deflektori 2, joka on tarkemmin kuvattu kuviossa 2b. Deflektori 2 muodostuu poikkeuttimen moottorista 21 ja koverasta peilistä 22. Moottorin 21 tarkoitus on peiliä 22 siirtämällä saada laser-säteen polttopistettä liikuteltua hajotettavan näytteen dimensioiden yli. Itse koveran peilin 22 tarkoitus on kohdistaa näytteeseen suunnattava laser-säde niin kapeaksi, että säteen polttopisteen optinen energiatiheys olisi riittävän suuri tavallisimpien alkuaineiden höyrystykselle ilman happihuuhtelua ts. lämpötila polttopisteessä olisi n.3000-4000^oC.

Kolmantena pääkomponenttina on höyrystyskammio 3, joka muodostuu kammion rungosta 4, joka on valmistettu edullisesti haponkestävästä materiaalista. Runkoon 4 on kiinnitetty esim. ruuveilla ja erillisen holkin 5 avulla ikkuna 6, jonka kautta laser-säde ohjataan näytteeseen. Myös näytteen visuaalinen tarkastelu suoritetaan ikkunan 6 kautta. Itse näyte sijoitetaan höyrystysalustalle 7, jolle siis myös laser-säteen polttopiste kohdistetaan. Lisäksi höyrystyskammioon kuuluu huuhtelukaasun liitinputki 8, josta tulevan ajokaasun avulla

höyrystystuotteet ohjataan ampullista 9 happo-/emäsluok-
sessa olevaan mikrokuplittajaan 10, jossa kaasumaisten höy-
rystystuotteiden imeyttäminen ja pesu happoon/emäkseen ta-
pahtuu.

5

Kuten jo edellä mainittiin saadaan tällöin myös oksitoitu-
neet höyrystystuotteet talteen. Lisäksi mahdolliset näytteen-
pitimeen/höyrystysalustaan 7 ja kammion ikkunaan 6 tai sei-
nämiin kontaminoituneet höyrystystuotteet liuotetaan ampul-
lissa 9 olevaan happoon/emäkseen kääntämällä höyrystyskam-
mio ylösalaisin, jolloin näytteen kaikki höyrystystuotteet
on mahdollista saada analysoitavaksi samalla kertaa.

Keksinnön mukainen menetelmä orgaanisten tai epäorgaanisten
näytteiden höyrystämiseksi ja höyrystystuotteiden talteen-
ottamiseksi siis toteutetaan seuraavasti. Sen jälkeen, kun
näyte on asetettu näytteenpitimelle höyrystysalustalle 7,
suunnataan laser-säde deflektorin 2 avulla näytteeseen ja
deflektorin peilin asentoa muuttamalla höyrystetään koko
näyte. Peilin asennon muuttaminen voidaan edullisesti suo-
rittua ennalta ohjelmoidusti poikkeuttimen moottorilla 21.
Syntyneet höyrystystuotteet ohjataan ampulliin 9 johdettavan
ajokaasun avulla mikrokuplittajaan 10, jossa kaasumaiset tuot-
teet imeytetään ja pestään happoon/emäkseen. Höyrystyskam-
mion seinämiin kontaminoituneet höyrystystuotteet saadaan
liuokseen mukaan huuhtelemalla kammio happo-/emäsluoksella.

Kuten edellä esitetystä huomataan, saadaan keksinnön mukai-
sella laitteella ja menetelmällä toteutettua kaikki vaati-
mukset, jotka alussa uudelle laitteelle asetettiin. Näyt-
teen koko on pieni, näytteen esikäsittelyaika on lyhyt ver-
rattuna aikaisempiin menetelmiin ja laitteisiin, sisäisiä
standardeja ei tarvita, joten niiden asettamiseen liittyvät
virhemahdollisuudet jäävät pois, menetelmän tuloksena synty-
vä näyteliuos soveltuu tärkeimpiin analysointimenetelmiin
ja -laitteisiin, joten se ei ole riippuvainen vain jostakin
tietystä menetelmästä tai laitteesta. Lisäksi edellä mai-

nituisista eduista johtuen jäävät myös näytteiden keräys-, säilytys- ja käsittelykustannukset noin 30 %:in nykyisestä tasosta.

5 Edelleen on syytä huomata, että höyrystyskammion 3 rungossa
4 on hieman ajokaasun liitinputken 8 alapuolella uumakohta,
josta kammio 3 on helppo kiinnittää telineeseen esim. pika-
liittimillä. Kammio voi olla myöskin kallistettavissa teli-
neessään niin, että sitä ei tarvitse irrottaa seinämien
10 huuhtelun vuoksi. Samoin on muistettava, että edellä ei ole
esitetty kaikkia keksinnön mukaisen menetelmän ja laitteen
mahdollisia suoritusmuotoja ja sovellutuksia, vaan on py-
rity esittämään vain yksi erityisen edullinen suoritusmuo-
to. Siten keksinnön laajuuden ja suojapiirin rajoittavat
15 yksinomaan oheiset patenttivaatimukset.

20

25

30

35

1. Menetelmä laser-laitteella tai vastaavalla synnytettyjen höyrystystuotteiden talteenottamiseksi, t u n n e t t u siittä, että kaasumaiset höyrystystuotteet ajetaan ajokaasun avulla ampullista (9) happo-/emäsluoksessa olevaan mikrokuplittajaan (10), jossa kaasumaiset alkuaineet ja mahdollisesti höyrystysvaiheessa syntyneet oksidit imeytetään ja pestään happo-/emäsluokseen. Näin esikäsitelty nestemäiseen muotoon saatettu näyte siirretään tämän jälkeen analysoitavaksi konventionaalisilla menetelmillä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että höyrystyskammion (3) seinämiin mahdollisesti kontaminoituneet höyrystystuotteet pestään mukaan happo-/emäsluokseen kallistamalla kammiota ja huuhtelemalla sen seinämät hapolla/emäksellä.

3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukaiset menetelmät toteuttava laite, jossa on runko-osa (4), johon on kiinnitetty ikkuna (6), jonka kautta laser-säde ohjataan näytteeseen, joka sijaitsee höyrystysalustalla (7) t u n n e t t u siitä, että höyrystysalusta (7) ja mikrokuplittaja (10) sijaitsevat samassa runkoon (4) kiinnitetyssä putkessa, jonka osa myös höyrystysampulli (9) on. Käytön aikana mikrokuplittaja (10) on happo-/emäsluoksen pinnan alapuolella.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että siihen lisäksi kuuluu ajokaasun liitinputki (8), joka on liitetty höyrystyskammion (3) runkoon (4).

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että se on runko-osastaan (4) kiinnitetty kääntyvästi telineeseen siten, että kammion seinämien huuhtelu onnistuu kammiota telineestä irroittamatta.

1. Förfarande för tillvaratagande av förångningsprodukter som alstras medelst en laseranordning eller liknande,
 5 k ä n n e t e c k n a d av att de gasartade förångningsprodukterna med hjälp av drivgas drivs ut ur en ampull (9) in i en mikrobubbelkammare (10) i en syra-/alkalilösning där gasartade grundämnen och eventuella i förångningsskedet uppkomna oxider absorberas och tvättas i syra-/alkalilösningen.
 10 Det sålunda förbehandlade provet som bringats i flytande form transporteras sedan till analys med konventionella förfaringssätt.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t
 15 av att vid förångningskammarens (3) väggar möjligen kontaminerade förångningsprodukter tvättas in i syra-/alkalilösningen genom att luta kammaren och spola dess väggar med syra-/alkali.
- 20 3. Anordning enligt förfarandena i patentkraven 1 och 2, i vilken finns en stomdel (4), i vilken är fäst ett fönster (6) genom vilket en låsenstråle leds in i provet, som befinner sig på ett förångningsunderlag (7), k ä n n e t e c k n a d av att förångningsunderlaget (7) och mikrobubbelkammaren (10)
 25 anordnats i samma vid stommen (4) fästa rör, av vilket också förångningsampullen (9) är en del. Vid drift är mikrobubbelkammaren under syra-/alkalilösningens yta.
4. Anordning enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a d
 30 av att den dessutom omfattar ett för drivgasen avsett anslutningsrör (8), som är anslutet till förångningskammarens (3) stomme (4).
5. Anordning enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a d
 35 av att den är med sin stomdel (4) svängbart fäst vid ett stativ så, att spolningen av kammarens väggar lyckas utan att kammaren behöver löstas från stativet.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 2 114 736 (G 01 N 1/22).
 Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 819 330 (G 01 N 1/22).

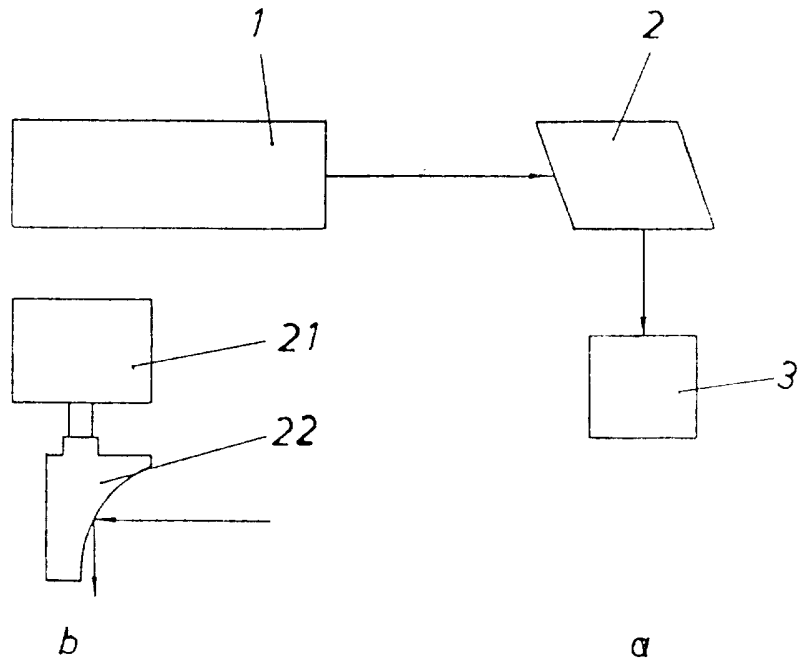


FIG. 1

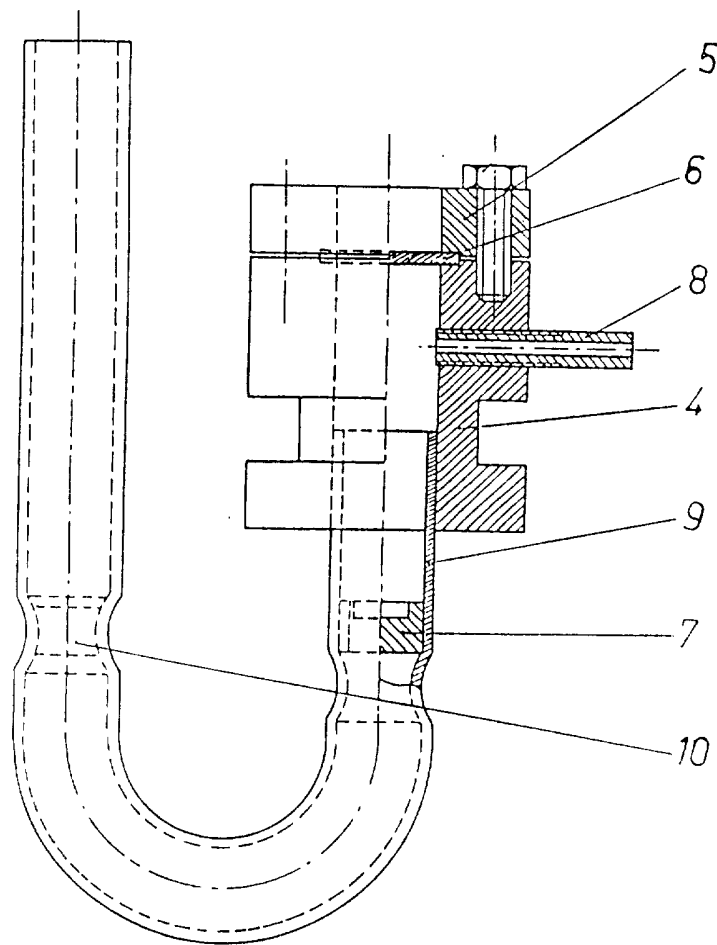


FIG. 2